






ACICULAR MAGNETITE PARTICLE POWDER COATED WITH COBALT AND IS PRODUCTION THEREOF**Publication number:** JP7242425 (A)**Publication date:** 1995-09-19**Inventor(s):** YAMAZAKI MINORU; KONO JUNICHI; SADAMURA HIDEAKI**Applicant(s):** TODA KOGYO CORP**Classification:****- International:** *C01G49/08; C09D5/23; C09D7/12; G11B5/706; G11B5/712; H01F1/11; C01G49/02; C09D5/23; C09D7/12; G11B5/706; G11B5/712; H01F1/032; (IPC1-7): C01G49/08; G11B5/706; H01F1/11***- European:** G11B5/706C6D; G11B5/706C6D2B; G11B5/712**Application number:** JP19940060036 19940304**Priority number(s):** JP19940060036 19940304**Also published as:** JP3389935 (B2)
 EP0671729 (A2)
 EP0671729 (A3)
 EP0671729 (B1)
 US5626962 (A)**Abstract of JP 7242425 (A)**

PURPOSE: To obtain a powder of acicular magnetite particles having high coercive force by depositing a spinel ferrite layer containing Co as a lower layer and a spinel ferrite layer containing Co and Mg as an upper layer on the surface of the particle. **CONSTITUTION:** A dispersion liquid of an acicular magnetite powder containing about 20-24wt.% Fe \times 2 in water by about 20-1000-g/l density is added and mixed with an aq. alkali hydroxide such as NaOH and a Co salt soln. such as CoCl₂ containing about 15wt.% Co calculated to the magnetite to prepare a suspension liquid. This suspension liquid is heated and stirred to cause the reaction to deposit Co on the surface of the acicular magnetite particles. In the process of this reaction, Mg salt soln. such as MgCl₂ containing 0.27-4.5wt.% Mg calculated to the magnetite is added and the reaction is made to proceed. By this reaction, a spinel ferrite coating layer containing Co as a lower layer and a spinel ferrite coating layer containing Co and Mg as an upper layer are formed on the surface of the magnetite particles. Thus, the acicular Co-coated magnetite powder which is black and has high coercive force is obtd.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-242425

(43)公開日 平成7年(1995)9月19日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 49/08	A			
G 1 1 B 5/706				
H 0 1 F 1/11			H 0 1 F 1/ 11	M

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平6-60036

(22)出願日 平成6年(1994)3月4日

(71)出願人 000166443

戸田工業株式会社

広島県広島市西区横川新町7番1号

(72)発明者 山崎 実

山口県小野田市小野田新神7516-8 戸田工業株式会社小野田工場内

(72)発明者 河野 潤一

山口県小野田市小野田新神7516-8 戸田工業株式会社小野田工場内

(72)発明者 貞村 英昭

山口県小野田市小野田新神7516-8 戸田工業株式会社小野田工場内

(54)【発明の名称】 針状コバルト被着型マグネタイト粒子粉末及びその製造法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 針状コバルト被着型マグネタイト粒子粉末及び該針状コバルト被着型マグネタイト粒子粉末を得られる製造法を提供する。

【構成】 針状マグネタイト粒子が、コバルトを含むスピネル型フェライト被着層を有している針状コバルト被着型マグネタイト粒子粉末は、針状マグネタイト粒子の水性分散液に水酸化アルカリ水溶液及びコバルト塩水溶液を添加して得られた懸濁液、又は、水酸化アルカリ水溶液、コバルト塩水溶液及び第一鉄塩水溶液を添加して得られた懸濁液を加熱攪拌して前記針状マグネタイト粒子表面にコバルトを含むスピネル型フェライト層を形成させるコバルト被着反応の途中にマグネシウム塩水溶液を添加し、さらに加熱攪拌を続けてコバルト被着反応を行うことにより、前記針状マグネタイト粒子表面に形成されたコバルトを含むスピネル型フェライト被着層の最表面にコバルト及びマグネシウムを含むスピネル型フェライト被着層を形成させて得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】針状マグネタイト粒子が、その粒子表面に下層としてコバルトを含むスピネル型フェライト被着層と上層としてコバルト及びマグネシウムを含むスピネル型フェライト被着層とを有していることを特徴とする針状コバルト被着型マグネタイト粒子粉末。

【請求項2】針状マグネタイト粒子の水性分散液に水酸化アルカリ水溶液及びコバルト塩水溶液を添加混合して得られた懸濁液を加熱攪拌して前記針状マグネタイト粒子表面にコバルトを含むスピネル型フェライト層を形成させるコバルト被着反応の途中にマグネシウム塩水溶液を添加し、さらに加熱攪拌を続けてコバルト被着反応を行うことにより、前記針状マグネタイト粒子表面に形成されたコバルトを含むスピネル型フェライト被着層の最表面にコバルト及びマグネシウムを含むスピネル型フェライト被着層を形成させることを特徴とする針状コバルト被着型マグネタイト粒子粉末の製造方法。

【請求項3】針状マグネタイト粒子の水性分散液に水酸化アルカリ水溶液、コバルト塩水溶液及び第一鉄塩水溶液を添加混合して得られた懸濁液を加熱攪拌して前記針状マグネタイト粒子表面にコバルトを含むスピネル型フェライト層を形成させるコバルト被着反応の途中にマグネシウム塩水溶液を添加し、さらに加熱攪拌を続けてコバルト被着反応を行うことにより、前記針状マグネタイト粒子表面に形成されたコバルトを含むスピネル型フェライト被着層の最表面にコバルト及びマグネシウムを含むスピネル型フェライト被着層を形成させることを特徴とする針状コバルト被着型マグネタイト粒子粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高密度記録媒体用の磁性酸化鉄粒子粉末として好適である高い保磁力と大きな飽和磁化を有するとともに黒色度に優れており、しかも、化学的、磁氣的な経時安定性に優れている針状コバルト被着型マグネタイト粒子粉末及びその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、磁気記録再生用機器の小型軽量化が進むにつれて、磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体に対する高性能化の必要性が益々生じてきている。

【0003】即ち、高記録密度であって光透過率が小さく、しかも磁氣的、化学的安定性に優れていることが要求される。

【0004】磁気記録媒体に対する上記要求を満足させる為に必要な磁性酸化鉄粒子粉末の特性は、高い保磁力と大きな飽和磁化を有するとともに黒色度に優れており、しかも化学的、磁氣的な経時安定性に優れていることである。

【0005】この事実は、例えば、特公昭55-6580号公報の「近年、益々記録信号が短波長領域へ移行する傾向にあり、特にビデオカセット用においてこの傾向が著しい。即ち、高密度記録、高出力特性、殊に、周波数特性の向上と同時に磁氣的安定性が要求される。磁気記録媒体に対する上記のような要求を満足させる為に適した磁性材料の特性は、磁氣的安定性と高い保磁力(Hc)を有することである。」なる記載の通りである。

【0006】従来、高い保磁力を有する磁性粒子として、所謂コバルトドープ型の磁性酸化鉄粒子と所謂コバルト被着型の磁性酸化鉄粒子とが知られている。

【0007】周知の通り、コバルトドープ型の磁性酸化鉄粒子粉末は、化学的、磁氣的に大変不安定であるが、コバルト被着型の磁性酸化鉄粒子粉末は、コバルトドープ型の磁性酸化鉄粒子に比べ、化学的、磁氣的安定性が比較的優れており、特に、前駆体粒子がマグネタイト粒子である場合には、前駆体粒子がマグヘマイト粒子である場合に比べ、高い保磁力と大きな飽和磁化を有するとともに黒色度にすぐれているので、高密度記録媒体用磁性酸化鉄粒子粉末としてその使用が期待されている。

【0008】即ち、黒色度について言えば、「粉体および粉末冶金」第26巻第7号第239～240頁の「試料の黒色度合いはFe(II)含有量および平均粒径によって左右され、平均粒径0.2μmの粉末は青味を帯びた黒色粉末であり黒色顔料として最も好適である。・・・Fe(II)含有量が10%以上では黒色度合いに若干の差異が認められるが、試料はいずれも黒色である。Fe(II)含有量が10%以下に減少すると各試料は黒色から赤茶色に変化する。」なる記載の通り、主にFe²⁺含有量によって左右され、Fe³⁺含有量が増加する程黒味が増加する傾向にあることが知られている。つまり、コバルト被着型マグネタイト粒子粉末はFe²⁺を含有するため、コバルト被着型マグヘマイト粒子粉末に比べより黒色度の高い磁性酸化鉄粒子粉末である。

【0009】一方、磁気テープ、特にビデオテープ等の磁気記録媒体については、磁性層中にカーボンブラックを添加して光透過率を小さくすることが必須とされている。しかし、磁性に関与しないカーボンブラックの多量の添加は磁気記録媒体の高性能化に相反することになり、しかも磁性酸化鉄粒子粉末と混練して塗膜組成物を生成するにあたり、カーボンブラックの存在によって磁性酸化鉄粒子粉末のビヒクル中での分散が阻害され、塗膜中における磁性酸化鉄粒子粉末の配向性及び充填性が低下するという問題が指摘されている。

【0010】また、カーボンブラック粒子粉末は、かさ密度が0.1g/cm³程度とかさ高い粉末である為取扱いが困難で作業性が悪いものであり、さらに発ガン性等の安全、衛生面からの問題も指摘されている。

【0011】そこで、ビデオテープ等の光透過率を小さくする為に、磁気記録層に分散させる磁性酸化鉄粒子粉

末としてコバルト被着型のマグヘマイト粒子に比べ黒色度の高いコバルト被着型マグネタイト粒子粉末を使用することにより、カーボンブラックの含有量をできるだけ減少させることが行われている。

【0012】しかし、コバルト被着型のマグネタイト粒子粉末は、コバルト被着型マグヘマイト粒子粉末に比べ、上記の通り優れた諸特性を有するものであるが、粒子中に Fe^{2+} を含有していることに起因して磁氣的、化学的に不安定であることが知られている。

【0013】この事実は、特公昭55-6580号公報の「コバルト含有針状晶マグネタイト粒子粉末は保磁力並びに飽和磁束密度共に大きく、・・・磁気記録用磁性材料としてその使用が期待されるものであるが、一方で Fe^{2+} を有するため保磁力の経時変化が大きいという欠点を有するものである。」なる記載及び「・・・コバルト含有針状晶マグネタイト粒子粉末を空气中に取り出した場合には、酸化されて Fe^{2+} が化学量論量よりも少なくなり、結晶格子中に空位が生じる原因となる。そして、このようなコバルト含有針状晶マグネタイト粒子粉末を室温放置した場合には、空位を介した陽イオン（ Fe^{2+} 、 Co^{2+} ）の安定位置への移動が起り、経時的に保磁力が漸増するとされている。・・・コバルト含有針状晶マグネタイト粒子粉末を室温放置した場合、保磁力が経時変化するのは、結晶格子中におけるイオンの配位の仕方に問題がある・・・」室温放置した場合には、空位を介した Fe^{2+} 、 Co^{2+} の安定位置への移動が起り、その結果、保磁力の経時変化が起る・・・」なる記載の通りである。

【0014】即ち、コバルト被着型のマグネタイト粒子粉末は、一定期間放置した場合、 Fe^{2+} が経時的に減少したり（以下、化学的不安定性という。）、保磁力が経時的に向上あるいは低下したり、飽和磁化が経時的に低下する（以下、磁氣的不安定性という。）等の現象が生起する。

【0015】従来、コバルト被着型の針状磁性酸化鉄粒子の諸特性を改良するためにマグネシウム塩を添加することが種々試みられており、例えば、コバルト被着工程において、第一鉄塩水溶液またはコバルト塩水溶液の添加と同時に若しくはその間においてマグネシウム塩水溶液を添加する方法（特公平4-25686号）、コバルト被着後の強磁性粉末の水分散液中にマグネシウム塩を溶解し、次いで水酸化アルカリを添加して水酸化マグネシウムとして該強磁性粉末表面に付着させる方法（特公昭62-50889号）、コバルト被着後、濾過・水洗して得られたケーキをリバルブにより再スラリー化してマグネシウム塩水溶液を添加し粒子表面にMgの水酸化物を被覆する方法（特公平2-30563号）、 γ -酸化鉄粒子粉末をコバルト変成処理して得られたコバルト変成 γ -酸化鉄粒子粉末のアルカリ性スラリーを洗浄する際に洗浄水にマグネシウム塩を添加する方法（特開平

1-184801号）及び針状磁性酸化鉄粒子粉末の水分散液中にコバルト塩水溶液、 $Fe(III)$ 塩水溶液、アルカリ性水溶液、ストロンチウム塩又はバリウム塩を添加するとともに、コバルト被着反応途中でマグネシウム化合物を添加する方法（特開平4-168703号）などがある。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】高い保磁力と大きな飽和磁化とを有するとともに黒色度が優れており、しかも磁氣的、化学的に安定である磁性酸化鉄粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、前出特公平4-25686号公報、特公昭62-50889号公報、特公平2-30563号公報、特開平1-184801号公報及び特開平4-168703号公報に記載の磁性酸化鉄粒子粉末はこれら諸特性を十分満足するものとは言いがたいものである。

【0017】前出特公平4-25686号公報に記載の磁性酸化鉄粒子粉末では、コバルト被着反応前にマグネシウム塩の添加がなされていることから、形成されるコバルト被着層中にマグネシウムも均一に含まれるため、下層をコバルトを含むスピネル型フェライト被着層として、上層をコバルト及びマグネシウムを含むスピネル型フェライト被着層にするという2層構造をとりえない。

【0018】なお、特公平4-25686号公報記載の発明は磁性酸化鉄粒子粉末をバインダー中に分散させて磁気テープとする際の分散性改善を目的としているものである。

【0019】前出特公昭62-50889号公報及び特公平2-30563号公報に記載の磁性酸化鉄粒子粉末は、共に該磁性酸化鉄粒子表面にマグネシウムの水酸化物又は酸化物を被覆したものであり、磁性酸化鉄粒子粉末をバインダー中に分散させて磁気テープとする際の分散性改善を目的としているものである。

【0020】前出特開平1-184801号公報に記載の磁性酸化鉄粒子粉末は、針状コバルト被着型マグヘマイト粒子粉末のアルカリ性スラリー中にマグネシウム塩水溶液を添加して、マグネシウムの水酸化物によって粒子表面を被覆することにより、磁氣的な経時安定性を改善するものであるが、 Fe^{2+} を全く含有しておらず Fe^{2+} に起因する化学的、磁氣的な経時不安定性が生じない針状マグヘマイト粒子粉末を核としているものである。

【0021】前出特開平4-168703号公報に記載のバリウム等を含むコバルト被着反応途中でマグネシウム塩を添加する場合には、マグネシウム塩の添加時には既にスラリー中にマグネシウムよりもイオン化度の大きなバリウム塩、又はストロンチウム塩が存在しているのでバリウムやストロンチウムが優先的にスピネル型フェライト被着層の形成に寄与するため、コバルト及びマグネシウムを含むスピネル型フェライト被着層の形成が困

難である（後出比較例6参照）。

【0022】そこで、本発明は、高い保磁力と大きな飽和磁化とを有するとともに黒色度に優れており、しかも磁氣的、化学的に安定である磁性酸化鉄粒子粉末を得ることを技術的課題とする。

【0023】

【課題を解決する為の手段】前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0024】即ち、本発明は、針状マグネタイト粒子が、その粒子表面に下層としてコバルトを含むスピネル型フェライト被着層と上層としてコバルト及びマグネシウムを含むスピネル型フェライト被着層とを有していることを特徴とする針状コバルト被着マグネタイト粒子粉末、及び、針状マグネタイト粒子の水性分散液に水酸化アルカリ水溶液及びコバルト塩水溶液を添加して得られた懸濁液、又は、水酸化アルカリ水溶液、コバルト塩水溶液及び第一鉄塩水溶液を添加して得られた懸濁液を加熱攪拌して前記針状マグネタイト粒子表面にコバルトを含むスピネル型フェライト層を形成させるコバルト被着反応途中にマグネシウム塩水溶液を添加し、さらに加熱攪拌を続けてコバルト被着反応を行うことにより、前記針状マグネタイト粒子表面に形成されたコバルトを含むスピネル型フェライト被着層の最表面にコバルト及びマグネシウムを含むスピネル型フェライト被着層を形成させることを特徴とする針状コバルト被着マグネタイト粒子粉末の製造方法である。

【0025】本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。先ず、本発明に係る針状コバルト被着型マグネタイト粒子粉末について述べる。

【0026】本発明に係る針状コバルト被着型マグネタイト粒子粉末は、核である針状マグネタイト粒子に対して下層であるコバルトを含むスピネル型フェライト被着層が層厚として4～50Åであり、層厚が4Å未満の場合、十分な保磁力の向上が得られず、50Åを越えるとコバルト量が多くなり経済的に好ましくない。上層であるコバルト及びマグネシウムを含むスピネルフェライト被着層は層厚として2～20Åである。層厚が2Å未満の場合、本発明の目的とする効果が期待できず、20Åを越える場合には飽和磁化の低下が生ずるため好ましくない。

【0027】本発明に係る針状コバルト被着型マグネタイト粒子粉末は、 Fe^{2+} を10～24重量%含んでいる。黒色度を考慮すれば13～24重量%含むものが好ましい。また、コバルトをCoとして0.1～10重量%含んでいる。0.1重量%未満では十分な保磁力を得ることができず、10重量%を越えると経済的負担が大きくなり好ましくない。さらにマグネシウムをMgとして0.2～3.5重量%含んでいる。0.2重量%未満では本発明の目的とする効果が期待できず、3.5重量%を越える場合には飽和磁化が低くなるため好ましくな

い。

【0028】本発明に係る針状コバルト被着型マグネタイト粒子粉末の保磁力は580～9000eであり、好ましくは600～8500eの範囲である。飽和磁化の値は77～90emu/gであり、好ましくは78～90emu/gの範囲である。

【0029】本発明に係る針状コバルト被着型マグネタイト粒子粉末の化学的、磁氣的な経時安定性は、温度60℃、且つ、湿度90%の環境下において14日放置した場合の促進経時試験法において、 Fe^{2+} の減少率で51%以下、好ましくは49%以下である。保磁力の変化率では-10～+5%、好ましくは-9～+4%の範囲内である。

【0030】次に、前記の通りの本発明に係る針状コバルト被着型マグネタイト粒子粉末の製造法について述べる。

【0031】本発明におけるコバルト被着反応自体は、周知の方法であり、例えば特公昭52-24237号公報に記載の針状マグネタイト粒子粉末をコバルト塩水溶液を含む水中に分散させ、該分散液に苛性アルカリを加え、50～100℃に昇温、保持し、針状マグネタイト粒子粉末をコバルトで変成する方法や特公昭52-36863号公報に記載の針状マグネタイト粒子粉末を第一鉄塩とコバルト塩の混合水溶液中に分散させ、該分散液に苛性アルカリを加え、50～100℃に昇温、保持し、針状マグネタイト粒子粉末を第一鉄塩とコバルトで変成する方法などにより行えばよい。

【0032】本発明におけるコバルト被着反応は、針状マグネタイト粒子の表面にコバルトを含むスピネル型フェライト層を生成させるため、50℃以上に昇温してさらに攪拌を続ける。温度の上限は、沸点以下であり、好ましくは90℃以上で沸点以下の温度範囲である。

【0033】50℃未満の場合には、被着反応が著しく遅くなり、十分な磁気特性も得られない。沸点を越える場合にも、被着することはできるがオートクレーブなどの装置を必要とするため工業的には沸点以下で行うのが好ましい。

【0034】本発明に用いる針状マグネタイト粒子粉末としては、第一鉄塩水溶液と水酸化アルカリ又は炭酸アルカリ水溶液との混合によって生ずる中和沈殿物懸濁液を湿式酸化することによって得られる針状ゲータイト粒子粉末を出発原料として針状ヘマタイト粒子粉末を経由した針状マグネタイト粒子粉末や、針状ゲータイト粒子粉末を出発原料とすることなく直接合成された針状ヘマタイト粒子粉末とを出発物質とする針状マグネタイト粒子粉末が使用できる。なお、針状ベルトライト粒子粉末を経由したものであってもよい。

【0035】本発明に用いる針状マグネタイト粒子粉末は、第一鉄を10～24重量%程度含んでいる。黒色度を考慮すれば、13～24重量%含むものが好ましい。

【0036】本発明における針状粒子とは、軸比（長軸径／短軸径）が4以上の粒子をいい、針状形状はもちろん紡錘状、短冊状、米粒状等のものを含む。

【0037】また、本発明に用いる針状マグネタイト粒子粉末は、長軸径0.05～0.4 μ mの粒子であって、軸比（長軸径／短軸径）の大きな、殊に5以上のものが好ましく、より好ましくは長軸径0.05～0.3 μ mの粒子であって、軸比（長軸径／短軸径）が7以上のものである。

【0038】なお、Ni、Si、Al、Zn、P、Ba、Sr、Ca、Pb等の1種又は2種以上を含む針状マグネタイト粒子粉末を用いることもできる。

【0039】本発明に用いる針状マグネタイト粒子粉末の保磁力は300～450Oeであり、飽和磁化値は70～90emu/gである。保磁力が350～450Oeであり、飽和磁化値は75～87emu/gのものを好ましい。

【0040】本発明に用いる針状マグネタイト粒子粉末の水分散液の濃度は20～1000g/lのものが用いることができる。20g/l未満の低濃度では、生産性において好ましくなく、1000g/lを超える高濃度では、均一なコバルト被着反応が期待できない。

【0041】本発明に用いる水酸化アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水等の水溶液を使用できる。水酸化アルカリ水溶液の添加後のOH基濃度は、0.05～3.0mol/lであることが好ましい。0.05mol/l未満の場合にはコバルト被着反応が不十分であり、3.0mol/lを超える場合には、水酸化コバルトが溶解し始めるため好ましくない。

【0042】本発明に用いる第一鉄塩水溶液としては、硫酸第一鉄、塩化第一鉄塩等の水溶液を使用できる。第一鉄塩水溶液の添加量は、針状マグネタイト粒子に対しFe²⁺として15重量%以下である。15重量%を超える場合には、得られる針状コバルト被着型マグネタイト粒子粉末の保磁力分布が大きくなり好ましくない。なお、電気抵抗値を低くするために0.5～15重量%の範囲が好ましい。

【0043】本発明に用いるコバルト塩水溶液としては、硫酸コバルト、塩化コバルト、硝酸コバルト等の水溶液を使用できる。コバルト塩水溶液の添加量は、針状マグネタイト粒子粉末に対してCo換算で0.1重量%を超える量であり、好ましくは0.5重量%を超える量である。尚、高い保磁力を得る場合には、コバルト塩を多く添加すればよく特にその制限はないが、通常は、10.0重量%位までで十分である。

【0044】本発明においては、水酸化アルカリ水溶液、第一鉄塩水溶液及びコバルト塩水溶液の添加順序は、いずれが先でもまた同時であってもよい。

【0045】本発明に用いるマグネシウム塩水溶液とし

ては、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム等の水溶液を使用できる。

【0046】本発明に用いるマグネシウム塩の添加量は、針状マグネタイト粒子に対しMgとして0.27～4.5重量%であり、好ましくは0.3～4.0重量%である。0.27重量%未満では本発明の目的とする効果が期待できず、また4.5重量%を超える場合、飽和磁化が核晶であるマグネタイト及び被着層であるコバルトを含むスピネル型フェライトより相対的に小さいマグネシウムを含むスピネル型フェライトが増加するために全体として飽和磁化値が小さくなるので実用的ではない。

【0047】本発明に用いるマグネシウム塩水溶液の添加時期は、針状マグネタイト粒子表面にCoを含むスピネル型フェライト被着層を形成させるコバルト被着反応の途中において、より具体的には、マグネシウム塩水溶液の添加を行わない場合のコバルト被着反応後の到達保磁力Hc₀に対してコバルト被着反応途中の保磁力Hcが、

$$0.9 \leq Hc/Hc_0 < 1.0$$

の範囲にある時期においてマグネシウム塩水溶液の添加を行う。

【0048】即ち、まず、マグネシウムの添加を行わない後出比較例1のように従来と同様にコバルトを含むスピネル型フェライト被着層の形成のためのコバルト被着反応を行う過程において、一定時間ごとに抜き取り調査により、反応時間ごとの保磁力の変化を調べておき、あらかじめ保磁力Hcが上記範囲にある時期を算出しておく。次に、同様の仕様でコバルト被着反応を行い、あらかじめ算出しておいた添加時期の範囲の中でマグネシウム塩水溶液の添加を行う。

【0049】Hc/Hc₀比が0.9未満のコバルト被着反応早期においてマグネシウム塩水溶液の添加を行うとコバルトよりもイオン化度の大きなマグネシウムが優先的に被着されるため、生成されるCo(OH)₂がコバルト被着反応後も残存し針状マグネタイト粒子表面上にコバルトフェライト被着層が形成されないため、十分な保磁力が得られなくなり、また、Hc/Hc₀比が1.0であるコバルト被着反応直後に添加を行ってもコバルト被着針状マグネタイト粒子表面にマグネシウム及びコバルトを含むスピネル型フェライト被着層を形成できないため、効果が得られない。

【0050】本発明におけるコバルトを含むスピネル型フェライト及びマグネシウムを含むスピネル型フェライト層を生成させる各添加、各攪拌処理は、酸性性雰囲気下、非酸性性雰囲気下のいずれで行ってもよいが、保磁力の反応時間による変化が比較的緩やかで、マグネシウムの添加時期を特定しやすい非酸性性雰囲気下で行うことが好ましい。

【0051】尚、非酸性性雰囲気は、N₂、Arガス等

の不活性ガス流下で行うことが望ましい。

【0052】

【作用】前述した通り、コバルト被着した針状マグネタイト粒子粉末は、 Fe^{2+} を一定以上含有していることによって黒色度には優れているが化学的及び磁気的な経時安定性に問題があることが知られている。その原因は、 Fe^{2+} を多く含んでいることによって活性度が高く空気中の酸素による Fe^{2+} の Fe^{3+} への酸化という化学的な経時劣化の発生、及び、 Fe^{2+} が酸化することにより生成する結晶格子中の空位を介したコバルトイオンの移動による保磁力の経時変化という、磁気的な経時劣化の発生とが生じることにある。

【0053】そのような活性度が高い針状マグネタイト粒子を用いて化学的及び磁気的な経時安定性に優れた磁性酸化鉄粒子が得られる技術手段として従来から知られているのは、例えば水ガラスやアルミニウム水酸化物による表面処理による方法である。これは静電的吸引力等の物理吸着にすぎず、脱着も起こりえる。そこで、前記針状マグネタイト粒子表面に形成されたコバルトフェライト被着層の最表面に、マグネタイト及びコバルトフェライトと同じ結晶構造のスピンル型フェライトの被着層を形成することがより安定な被覆となると考えられるのでスピンル型フェライトを形成すると思われる各種金属塩水溶液を添加して、スピンル型フェライト被着層形成による化学的、磁気的な経時安定性の改善を検討した。

【0054】種々の金属塩による検討において、マグネシウム塩水溶液の添加を特定の時期に行うことにより、化学的、磁気的な経時安定性に優れた効果を示すことを見出した。

【0055】まず、コバルト塩水溶液や、第一鉄塩水溶液の添加と同時、又はコバルト塩水溶液を添加し、次いで第一鉄塩水溶液の添加の間においてマグネシウム塩水溶液を添加した場合、およびコバルト被着反応早期の懸濁液にマグネシウム塩水溶液を添加した場合のいずれにおいても、コバルトよりもイオン化度の大きなマグネシウムがまず優先的に針状マグネタイト粒子表面に被着されていくため、コバルト水酸化物の多くが被着されることなくコバルト被着反応後も残存してしまい十分な保磁力を得ることができない。一方、コバルト被着反応後の懸濁液にマグネシウム塩水溶液を添加した場合、溶液中のコバルトイオンや Fe^{2+} イオンはほぼ消費されてしまっているために粒子表面にマグネシウムを含むスピンル型フェライトを形成することができず、マグネシウム水酸化物として存在すると思われる。その後、懸濁液を濾過、水洗してケーキを得るに際して、水洗によるpH減少とともにマグネシウム水酸化物は再溶解してしまうため粒子表面にはほとんど残存しないので、効果がない。

【0056】以上のようにして形成されたマグネシウムを含むスピンル型フェライト被着層が、化学的、磁気的な経時安定性にどのように作用を及ぼすのか詳細につい

ては明らかではないが、同じ結晶構造であるスピンル型フェライト被着層を形成するマンガン、亜鉛等においては後出比較例に示すようにスピンル型フェライト被着層を形成させても化学的、磁気的な経時安定性に十分な効果が得られていない。この事実から、マグネシウムを含むスピンル型フェライト被着層が他のマンガン、亜鉛を含むスピンル型フェライト被着層に比べて空気中の酸素による Fe^{2+} の酸化を抑ええるため、化学的経時安定性に効果を表し、また、その結果、空位を介したコバルトの移動が抑制されて保磁力の経時安定性が改善され、磁気的な経時安定性に効果を現しているものと考えている。

【0057】

【実施例】次に、実施例並びに比較例により、本発明を説明する。

【0058】尚、以下の実施例並びに比較例における粒子の長軸径、軸比（長軸径／短軸径）は、電子顕微鏡写真から測定した数値の平均値で、また、比表面積は、「モノゾープMS-11」（カンタクロム（株）製）を使用し、窒素ガスを用いるBET法により測定した値で示した。

【0059】針状コバルト被着型マグネタイト粒子粉末の磁気特性は、「振動試料型磁力計VSM-3S-15」（東英工業（株）製）を使用し、外部磁場10kOeまでかけて測定した。

【0060】粒子粉末中のCo量は、「蛍光X線分析装置3063M型」（理学電機工業（株）製）を使用し、JIS K0119の「けい光X線分析通則」に従って測定し、またMg量は、高周波プラズマ発光分光分析装置（日本ジャーレルアッシュ（株）製）により測定を行った。そして、 Fe^{2+} は酸化還元滴定法により測定した値で示した。

【0061】黒色度については色差計（スガ試験機（株）製）にて測色を行い、JIS Z8729に定めるところの表色指数 L^* 、 a^* 、 b^* を測定し、明度指数である L^* によって評価した。

【0062】経時による保磁力、 Fe^{2+} 及び表色指数 L^* 、 a^* 、 b^* の変化は、空气中温度60℃、湿度90%の条件下に置き、14日経時後のものについて測定値を示した。

【0063】粒子表面におけるコバルトを含むスピンル型被着層、及び、コバルト及びマグネシウムを含むスピンル型被着層の層厚を測定する方法としては、X線粒徑を測定することにより間接的に算出する。X線粒徑はX線回折法により、結晶面に垂直な方向における厚みを測定しており、結晶面の回折ピーク曲線から、下記のシェラーの式を用いて計算した値で示したものである。

【0064】 $D = K\lambda / \beta \cos \theta$

但し、 β は装置に起因する機械幅を補正した真の回折ピークの半値幅（ラジアン単位）

K = シェラー定数 (0.9)

λ = X線の波長 (1.935 Å)

θ = 回折角

【0065】層厚の算出にあたっては、まず、コバルト被着反応途中、マグネシウム塩水溶液の添加直前における下層のコバルトを含むスピネル型フェライト被着層が被着された磁性酸化鉄粒子粉末を含むスラリーを抜き取り、該磁性酸化鉄粒子粉末をX線回折法により粒子全体の結晶粒径を上記シェラーの式により算出しておく。次いで、マグネシウム塩水溶液を添加後のコバルト被着反応終了後の上層のコバルト及びマグネシウムを含むスピネル型フェライト被着層が形成された磁性酸化鉄粒子粉末を含むスラリーを得て、該磁性酸化鉄粒子粉末をX線回折法により粒子全体の結晶粒径を測定する。そしてあらかじめ最初にX線回折法により測定しておいた核の針状マグネタイト粒子の結晶粒径との差により下層、及び上層の層厚を見積ることができる。

【0066】また、各実施例及び比較例の反応に際しては、各反応の実施に先立ってマグネシウム塩の添加のないこと以外は各反応と同様のコバルト被着反応を行って、一定時間ごとに抜き取り調査をすることにより反応時間ごとの保磁力の変化を調べておき、反応終了時のHc_aに対して反応途中のHcが

$0.9 \leq Hc/Hc_a < 1.0$

である反応時間の範囲をあらかじめ算出しておく。

【0067】実施例1

平均長軸径0.24 μm、軸比(長軸径/短軸径)7.0、BET比表面積30.2 m²/g、Fe²⁺量17.5重量%、保磁力391 Oe及び飽和磁化83.7 emu/gである針状晶マグネタイト粒子粉末を前駆体粒子として用い、該前駆体粒子粉末800 gを11.0 lの水に分散させて得られた分散液に、18 Nの水酸化ナトリウム水溶液882 mlを混合して後、Fe²⁺濃度1.50 mol/lの硫酸第一鉄水溶液を668 ml添加混合し、10分間攪拌を行い、次にCo濃度1.50 mol/lの硫酸コバルト水溶液を181 ml添加混合して30分間後に加熱昇温を行い100℃に昇温した後、空気の混入を防止しながらコバルト被着反応を行った。被着反応開始後3時間後にMg濃度1.0 mol/lの硫酸マグネシウム水溶液を165 ml添加混合し、さらに1時間コバルト被着反応を行って、前記針状マグネタイト粒子粉末の粒子表面に下層としてコバルトをふくむスピネル型フェライト被着層を、上層としてコバルト及び

マグネシウムを含むスピネル型フェライト被着層を形成させた。生成した黒色沈殿物を室温まで冷却した後、濾過、水洗、乾燥して、針状コバルト被着型マグネタイト粒子粉末を得た。

【0068】得られた、針状コバルト被着型マグネタイト粒子粉末は平均長軸径0.24 μm、軸比(長軸径/短軸径)6.9、BET比表面積34.3 m²/g、Fe²⁺量16.77重量%、保磁力703 Oe、飽和磁化82.3 emu/g、経時変化については60℃、湿度90%の条件下14日後、保磁力の変化率は-1.7%、Fe²⁺の減少率は-38.4%であった。

【0069】また、コバルト被着反応前の核晶である針状マグネタイト粒子粉末の結晶粒径が281 Å、マグネシウム塩添加時の結晶粒径が305 Å、反応後得られた針状コバルト被着型マグネタイト粒子粉末の結晶粒径が313 Åであった。このことから針状粒子の針状方向と垂直な方向において被着層が成長しているものと考ええると、核晶であるマグネタイト粒子表面にまず成長しているコバルトを含むスピネルフェライト被着層の層厚はおよそ12 Åであり、その上層に成長しているコバルト及びマグネシウムを含むスピネルフェライト被着層の層厚はおよそ4 Åであった。

【0070】実施例2～6、比較例1～7

コバルト被着反応前の核晶である針状マグネタイト粒子粉末の種類、コバルト塩水溶液の添加量、第一鉄塩水溶液の添加量、マグネシウム塩水溶液の種類及び添加量とその添加時期を種々変化させた以外は実施例1と同様にして針状マグネタイト粒子粉末を得た。

【0071】比較例8

マグネシウム塩のかわりにマンガン塩として硫酸マンガンを使用し、被着反応開始3時間後にMn濃度1.0 mol/lの硫酸マンガン水溶液を72.8 ml添加混合し、さらに2時間コバルト被着反応を行った以外は実施例1と同様にしてコバルト被着型マグネタイト粒子粉末を得た。

【0072】上記実施例及び比較例のコバルト被着反応仕様及びマグネシウム塩添加仕様を表1及び表2に、コバルト被着型針状マグネタイト粒子粉末の粉体特性を表3に、粉体経時変化の結果を表4に、測色試験の経時変化の結果を表5にそれぞれ示した。

【0073】

【表1】

実施例 及び 比較例	被着前マグネタイト						Co被着仕様			
	長軸径 (μm)	軸比	Fe ²⁺ 量 (wt%)	比表面積 (m^2/g)	保磁力 (Oe)	飽和磁化 (emu/g)	DR-濃度 (%)	添加Fe ²⁺ (wt%)	添加Co (wt%)	他の金属塩
実施例1	0.24	7.0	17.5	30.2	391	83.7	1.0	7.0	2.0	—
実施例2	0.24	7.0	17.5	30.2	391	83.7	1.0	7.0	2.0	—
実施例3	0.24	7.0	17.5	30.2	391	83.7	1.0	7.0	2.0	—
実施例4	0.24	7.0	17.5	30.2	391	83.7	1.0	7.0	2.0	—
実施例5	0.27	7.5	16.7	29.7	385	82.4	1.0	7.0	2.0	—
実施例6	0.27	7.5	16.7	29.7	385	82.4	1.0	—	3.0	—
比較例1	0.24	7.0	17.5	30.2	391	83.7	1.0	7.0	2.0	—
比較例2	0.24	7.0	17.5	30.2	391	83.7	1.0	7.0	2.0	—
比較例3	0.27	7.5	16.7	29.7	385	82.4	1.0	7.0	2.0	—
比較例4	0.27	7.5	17.5	29.7	385	82.4	1.0	—	3.0	—
比較例5	0.24	7.0	17.5	30.2	391	83.7	1.0	7.0	2.0	—
比較例6	0.24	7.0	17.5	30.2	391	83.7	1.0	9.0	2.5	SrSO ₄ 1.0wt%
比較例7	0.27	7.5	16.7	29.7	385	82.4	1.0	7.0	2.0	—
比較例8	0.24	7.0	17.5	30.2	391	83.7	1.0	7.0	2.0	—

【0074】

【表2】

実施例 及び 比較例	Mg 塩添加仕様			Mg 添加時粉体特性	
	Mg 塩種類	添加Mg (wt%)	添加時期	添加時Hc (Oe)	Hc/Hc ₀
実施例1	MgSO ₄	1.0	反応 3h	716	0.96
実施例2	Mg(NO ₃) ₂	0.75	反応 3h	716	0.97
実施例3	MgSO ₄	0.5	反応 3h	724	0.99
実施例4	MgSO ₄	0.3	反応 3h	692	0.94
実施例5	MgSO ₄	3.0	反応 2h	737	0.98
実施例6	MgSO ₄	0.5	反応 3h	614	0.91
比較例1	——	—	——	——	——
比較例2	MgSO ₄	0.25	反応 3h	719	0.98
比較例3	Mg(NO ₃) ₂	5.0	反応 2h	707	0.96
比較例4	——	—	——	——	——
比較例5	MgSO ₄	1.0	昇温直後	587	0.78
比較例6	MgSO ₄	0.5	反応 2h	646	0.93
比較例7	MgSO ₄	0.5	反応終了後	710	1.00

(Mn 塩添加の比較例)

比較例8	MnSO ₄	0.5	反応 2h	702	0.94
------	-------------------	-----	-------	-----	------

実施例 及び 比較例	粉体特性						
	保磁力 (Oe)	飽和磁化 (emu/g)	r/s	比表面積 (m ² /g)	Fe ²⁺ (wt%)	Co (wt%)	Mg (wt%)
実施例 1	703	82.3	0.476	34.3	16.77	1.71	0.78
実施例 2	711	83.2	0.477	33.4	16.99	1.73	0.52
実施例 3	715	83.5	0.480	33.3	16.66	1.76	0.35
実施例 4	676	83.8	0.476	30.5	17.09	1.75	0.25
実施例 5	721	78.9	0.475	42.6	15.70	1.90	2.78
実施例 6	602	80.3	0.466	34.1	14.61	2.78	0.42
比較例 1	699	81.9	0.480	35.4	15.56	1.63	0.12
比較例 2	709	83.6	0.478	32.8	16.31	1.76	0.16
比較例 3	657	74.8	0.471	29.8	15.97	1.66	3.91
比較例 4	625	81.1	0.477	34.8	14.50	2.78	0.04
比較例 5	643	83.0	0.475	32.5	15.89	1.73	0.78
比較例 6	684	82.6	0.465	25.3	16.01	2.07	0.34
比較例 7	701	83.4	0.471	32.5	14.71	1.66	0.19
比較例 8	686	83.2	0.475	28.8	16.23	1.73	0.36

【0076】

【表4】

実施例 及び 比較例	粉体経時特性 (14日経時後)			
	ΔH_c		$\Delta F_{c^{2+}}$	
	(Oe)	(%)	(wt%)	(%)
実施例 1	-12	-1.7	-6.44	-38.4
実施例 2	-16	-2.3	-6.74	-39.7
実施例 3	-38	-5.3	-7.06	-42.4
実施例 4	-60	-8.9	-8.23	-48.2
実施例 5	+4	+0.6	-6.91	-44.0
実施例 6	+1	+0.2	-7.10	-48.6
比較例 1	-117	-16.7	-9.10	-58.5
比較例 2	-106	-15.0	-9.74	-59.7
比較例 3	+32	+4.9	-8.30	-52.0
比較例 4	-65	-10.4	-9.39	-64.8
比較例 5	-48	-7.5	-8.79	-55.3
比較例 6	-25	-3.7	-8.97	-56.0
比較例 7	-87	-13.8	-8.71	-59.2
比較例 8	-91	-13.3	-9.01	-55.5

【0077】

【表5】

実施例 及び 比較例	測色結果経時変化								
	経時前			14日経時後			変化量		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
実施例1	12.2	-0.2	0.42	16.2	0.03	2.48	+4.0	+0.23	+2.06
実施例3	12.2	-0.3	0.38	16.3	0.14	2.55	+4.1	+0.44	+2.16
比較例1	12.8	0.03	0.48	18.9	0.46	3.43	+6.1	+0.43	+2.95

【0078】上記表3及び表4よりわかることは以下の通りである。

【0079】まず、実施例1～6と比較例1～4を比べてみると、添加したマグネシウム塩の量が好ましい範囲にある実施例においては十分な粉体経時特性が得られているが、一方、マグネシウム塩の添加がない比較例1及び4では保磁力、 Fe^{2+} の経時変化が大きく、添加するマグネシウム塩の量が十分でない比較例2の場合においても粉体経時特性は改善されていない。また、過剰のマグネシウム塩を添加した比較例3の場合、飽和磁化が低下し、粉体経時特性の改善効果も十分なものではない。

【0080】次に、マグネシウム塩添加時期において、昇温直後に添加を行った比較例5の場合、十分な保磁力が得られていない。また、被着反応終了後に添加を行った比較例7の場合、添加したマグネシウム塩はいったん水酸化物を生成するが、その後の水洗により脱離してしてしまうためマグネシウムの残存量が十分でなく、粉体経時特性においても保磁力、 Fe^{2+} ともに効果がない。

【0081】そして、コバルト被着反応時にストロンチウム塩を同時に添加した比較例6の場合、粉体経時特性

の改善が十分ではない。また、マグネシウム塩のかわりにマンガン塩を添加した比較例8の場合、粉体経時特性の改善がほとんどみられない。

【0082】表5からわかることは、黒色度の指標である明度指数 L^* について、マグネシウム塩の添加を行っている実施例1及び3はマグネシウム塩の添加がない比較例1に比べて14日経時後の変化量 ΔL^* は少なく抑えられており、黒色度が保たれていることがわかる。このことから、マグネシウム塩の添加を行ったもののほうが黒色度が保持されていることがわかる。

【0083】なお、実施例1及び3は比較例1に比べて経時前の L^* が低く、マグネシウム塩の添加を行ったもののほうが黒色度が高い傾向が見られる。

【0084】

【発明の効果】本発明によって製造されたコバルト被着型磁性酸化鉄粒子粉末は、前出実施例に示した通り、高い保磁力と大きな飽和磁化を有するとともに黒色度に優れており、しかも、化学的、磁気的な経時安定性に優れているので高密度記録用磁性材料として好適である。